特許協力条約

PCT

REC'D 07 APR 2006

WIPO PCT

特許性に関する国際予備報告(特許協力条約第二章)

(法第 12 条、法施行規則第 56 条) [PCT36 条及びPCT規則 70]

出願人又は代理人 の書類記号 PCT05-0004	今後の手続きについては、様式PCT/IPEA/416を参照すること。						
国際出願番号 PCT/JP2005/002529	国際出願日 (日. 月. 年) 10.02.2005 (日.月.年) 10.02.2004						
国際特許分類(IPC) Int.Cl. C07B37/04 (2006.01), C07B49/00 (2006.01), C07C1/32 (2006.01), C07C13/28 (2006.01), C07C13/40 (2006.01), C07C15/02 (2006.01),							
出願人(氏名又は名称) 独 立	行 政 法 人 科 学 技 術 振 興 機 構						

1. この報告書は、PCT35 条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。 法施行規則第 57 条(PCT36 条)の規定に従い送付する。							
2.この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で6 ページからなる。							
3. この報告には次の附属物件も添付されている。 a. ▼ 附属書類は全部で ページである。							
▽ 補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面の用紙(PCT規則 70.16 及び実施細則第 607 号参照)							
第 I 欄 4. 及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの 国際予備審査機関が認定した差替え用紙							
b. 電子媒体は全部で 配列表に関する補充欄に示すように、電子形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。 (実施細則第802号参照)							
4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。							
 ▼ 第 I 欄 国際予備審査報告の基礎 □ 第 II 欄 優先権 ○ 第 II 欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 ○ 第 II 欄 発明の単一性の欠如 ○ 第 II 欄 P C T 35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 □ 第 II 欄 国際出願の不備 □ 第 II 欄 国際出願の不備 □ 第 II 欄 国際出願に対する意見 							

国際予備審査の請求書を受理した日 14.09.2005	国際予備審査報告を作成した日 20.03.2006		
名称及びあて先 日本国特許庁(I PE A/JP)	特許庁審査官(権限のある職員) 山 本 昌 広		
郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 内線 3483		

第	I 欄	報告の基礎						
1.	言語	に関し、この予備審査報告は以下のものを基礎とした。						
	N N	出願時の言語による国際出願 出願時の言語から次の目的のための言語である 語に翻訳された、この国際出願の翻訳文 国際調査 (PCT規則12.3(a)及び23.1(b))						
		国際公開(PCT規則12.4(a)) 国際予備審査(PCT規則55.2(a)又は55.3(a))						
2.	この た男)報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出され 差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)						
	T	出願時の国際出願書類						
	V	明細書						
		第 1-3,5-6,8-72 ページ、出願時に提出されたもの 第 4,7-7/1 ページ*、14.09.2005 付けで国際予備審査機関が受理したもの 第 ページ*、 付けで国際予備審査機関が受理したもの						
	F	請求の範囲 項、出願時に提出されたもの 第 項*、PCT19条の規定に基づき補正されたもの 第 1,6,11,17 第 項*、14.09.2005 付けで国際予備審査機関が受理したもの 項*、						
	Г	配列表又は関連するテーブル 配列表に関する補充欄を参照すること。						
3.		補正により、下記の書類が削除された。						
		明細書 第 請求の範囲 第 - ** 「「「「」」」 「「」 「「 「「」 「 「						
		■ 図面 第 ペーシ/図						
		□ 配列表(具体的に記載すること)□ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること)						
4	. I.	この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超						
		この報告は、補兄欄に示したように、この報告に続けてからして作成した。 (PCT規則 70.2(c)) えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。 (PCT規則 70.2(c))						
		明細書 第 ページ 請求の範囲 第 項 図面 第 ページ/図						
		□ 図面 第						
	* 4.	に該当する場合、その用紙に "superseded" と記入されることがある。						

笙W淵	双次用日。	の 14 -	一地: 	ケカロ
ee IV Mill	4E PH	レノ無理し	-14t V	ハスメロ

- 1. 請求の範囲の減縮又は追加手数料の納付命令書に対して、出願人は、規定期間内に、
 - 請求の範囲を減縮した。
 - □ 追加手数料を納付した。
 - 追加手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、異議を申し立てた。
 - | 追加手数料の納付と共に異議を申し立てたが、規定の異議申立手数料を支払わなかった。
 - 請求の範囲の減縮も、追加手数料の納付もしなかった。
- 2. **区** 国際予備審査機関は、次の理由により発明の単一性の要件を満たしていないと判断したが、PCT規則68.1の規定に従い、請求の範囲の減縮及び追加手数料の納付を出願人に求めないこととした。
- 3. 国際予備審査機関は、PCT規則 13.1、13.2 及び 13.3 に規定する発明の単一性を次のように判断する。
 - 満足する。
 - ▽ 以下の理由により満足しない。

請求の範囲1-5に記載された発明、請求の範囲6-10に記載された発明、請求の範囲11-16に記載された発明、請求の範囲17-21に記載された発明に共通する事項である、鉄触媒及びジアミン化合物の存在下、本願所定のハロゲン化合物又はスルホン酸エステル化合物と芳香族金属化合物とを反応させることからなる芳香族化合物の製造方法は、下記文献A-Bに記載されているように公知であり、先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2に規定する特別な技術的特徴に該当しない。

したがって、上記の4の発明群の間には、同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係は存在しないから、この国際出願は、単一の一般的発明概念を形成するように連関していない4の発明群を含むものである。

文献A: JP 2000-229243 A (東ソー株式会社),

2000.08.22

文献B:US 2003/0220498 A1 (FURSTNER et al.),

2003.11.27

- 4. したがって、国際出願の次の部分について、この報告を作成した。
 - ▼ すべての部分

請求の範囲

に関する部分

 第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第 12 条 (PCT35 条(2)) に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

 1. 見解

 新規性 (N)
 請求の範囲 6-21 有調求の範囲 1-5 無

 進歩性 (IS)
 請求の範囲 1-21 有調求の範囲 1-10 無

 産業上の利用可能性 (IA) 請求の範囲 請求の範囲 無
 1-21 有 無

2. 文献及び説明 (PCT規則 70.7)

文献1:JP 2000-229243 A (東ソー株式会社),

2000. 08. 22

文献2:US 2003/0220498 A1 (FURSTNER et al.),

2003.11.27

文献3: JP 2001-293375 A (東ソー株式会社),

2001.10.23 文献4:JP 2000-344727 A (東ソー株式会社),

2000. 12. 12

上記文献1-4は、国際調査報告で引用されたものである。

補充欄

いずれかの欄の大きさが足りない場合

笛

欄の続き

表紙 国際特許分類 (IPC) の続き

```
CO7C17/263 (2006.01),
CO7C15/107 (2006.01),
                       C07C15/12 (2006.01),
                                               C07C43/21 (2006.01),
                       CO7C41/30 (2006.01),
C07C22/08 (2006.01),
                                               CO7C69/157 (2006.01),
                       C07C67/343 (2006.01),
CO7C67/293 (2006.01),
                                               C07C69/76 (2006.01),
                       C07C69/612 (2006.01),
C07C69/24 (2006.01),
                                                C07C255/41 (2006.01),
C07C253/30 (2006.01),
                        CO7C255/37 (2006.01),
                                                CO7D211/34 (2006.01),
                        CO7D209/08 (2006.01),
C07C255/50 (2006.01),
                                                CO7D307/20 (2006.01),
                       CO7D213/16 (2006.01),
CO7D213/127 (2006.01),
                        CO7F7/08 (2006.01),
                                                C07,19/00 (2006.01),
CO7D407/06 (2006.01),
                                               B01.131/30 (2006.01),
                       B01J31/22 (2006.01),
B01J31/20 (2006.01),
C07B61/00 (2006.01)
```

補充欄

いずれかの欄の大きさが足りない場合

第 V. 2 欄の続き

A. 請求の範囲 1-5 に記載された発明は、文献 1-2 により、新規性及び進歩性を有しない。

文献1-2には、鉄触媒及びジアミン化合物の存在下、本願所定のハロゲン化合物又はスルホン酸エステル化合物と芳香族マグネシウム化合物とを反応させることからなる、芳香族化合物の製造方法が記載されている。

B. 請求の範囲 6-10 に記載された発明は、文献 1-4 により、進歩性を有しない。

文献1-2には、鉄触媒及びジアミン化合物の存在下、本願所定のハロゲン化合物又はスルホン酸エステル化合物と芳香族亜鉛化合物とを反応させることからなる、芳香族化合物の製造方法が記載されている。

一方、文献3-4には、ジアミン化合物の存在下、本願所定の芳香族マグネシウム化合物と亜鉛化合物とを反応させて芳香族亜鉛化合物を製造する方法が記載されており、文献1-2に記載された芳香族亜鉛化合物の製造に際して、当該方法を採用することに、格別の困難性は認められない。

C. 請求の範囲11-16に記載された発明は、文献1-4に対して、新規性及び進歩性を有する。

ジアミン化合物の存在下、本願所定の芳香族リチウム化合物と亜鉛化合物とを反応させ、反応混合物を得る工程と、鉄触媒存在下、本願所定のハロゲン化合物又はスルホン酸エステル化合物と前記反応混合物とを反応させる工程を含む、芳香族化合物の製造方法において、前記芳香族リチウム化合物と亜鉛化合物との反応混合物を、さらに本願所定のルイス酸金属化合物と反応させることは、文献1-4に記載されておらず、また、当業者にとって自明なものでもない。

D. 請求の範囲17-21に記載された発明は、文献1-4に対して、新規性及び進歩性を有する。

鉄触媒及びジアミン化合物の存在下、本願所定のハロゲン化合物又はスルホン酸エステル化合物と芳香族亜鉛化合物とを反応させることからなる、芳香族化合物の製造方法において、前記芳香族亜鉛化合物を本願所定のマグネシウム化合物と反応させることは、文献1-4に記載されておらず、また、当業者にとって自明なものでもない。

発明の開示

5

10

15

本発明は、低毒性、廉価かつ入手容易な鉄触媒を使用し、多種多様なアルキル置換基を有する芳香族化合物の実践的な製造方法を提供することを目的とする。

即ち、本発明の第1態様では、下記式(1)で示される芳香族化合物の製造方法であって、

$$R-A$$
 (1)

[式中、Rは、置換基を有していてもよい炭化水素基、又は、 $C_3 \sim C_{10}$ 飽和環基若しくは不飽和環基であって、前記環は、酸素原子又は式-N(B) -で示される基(式中、Bは水素原子、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_1$ 0炭化水素基、又は置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシカルボニル基である。)で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく、但し、Rが芳香族基又は複素芳香族基である場合を除く。Aは、置換基を有していてもよい $C_4 \sim C_{20}$ 芳香族基又は置換基を有していてもよい複素芳香族基である。]鉄触媒およびジアミン化合物存在下、下記式(2)で示される化合物と、

$$R - X \tag{2}$$

[式中、Rは上記の意味を有する。Xは、ハロゲン原子又はスルホン酸エス 20 テルである。] 下記式 (3 a) で示される芳香族マグネシウム試薬と、

$$A - M g - Y^{1}$$
 (3 a)

[式中、Aは上記の意味を有する。Y¹は、臭素、ヨウ素、塩素、又は炭素 アニオン配位子である。]を反応させることを特徴とする、芳香族化合物の 製造方法が提供される。

25 また、本発明の第2態様では、上記式(1)で示される芳香族化合物の製造方法であって、ジアミン化合物存在下、下記式(3 a)で示される芳香族マグネシウム試薬と、

$$A - M g - Y^{1}$$
 (3 a)

[式中、Mは、マグネシウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ガリウム、又はアルミニウムであり、 Z^1 は、それぞれ独立して、同一又は異なって、臭素、ヨウ素、塩素、又は炭素アニオン配位子であり、nは $2\sim4$ の整数である。]

5 本発明によれば、多種多様なアルキル基等の様々な置換基を有する芳香族 化合物を、低毒性の環境下で、経済的且つ高収率で製造することができる。 このため、医薬や農薬といった毒性の高い試薬を避ける必要がある分野で所 望の置換基を有する芳香族化合物を大量合成することができる。

また、官能基選択性が高いため、保護された糖類に複素芳香環を効率的に 10 導入することが可能となり、例えば、C- アリールグリコシド類の合成にも 応用することができる。

また、ポリ塩化ビニル等のポリマー中のハロゲン原子を所望の芳香族置換 基に変換することができるため、ポリマー改質に応用することができる。

15 発明を実施するための最良の形態

20

本発明の第1態様では、鉄触媒およびジアミン化合物存在下、下記式(2)で示される化合物と、下記式(3 a)で示される芳香族マグネシウム試薬とを反応させることを特徴とする、下記式(1)で示される芳香族化合物の製造方法が提供される。

本発明の第1態様では、下記式(2)で示される化合物が用いられる。

$$R-X$$
 (2)

R は、置換基を有していてもよい炭化水素基、又は、 $C_3 \sim C_{10}$ 飽和環基 若しくは不飽和環基である。但し、R が芳香族基又は複素芳香族基である場合を除く。

PCT/JP 2005/002529 日本国特許庁 14. 9. 2005

「炭化水素基」としては、 C_{30} 程度までの比較的低分子量の炭化水素基でもよく、またそれ以上の高分子炭化水素基であってもよい。

請 求 の 範 囲

1. (補正後)下記式(1)で示される芳香族化合物の製造方法であって、

R-A (1)

5 [式中、Rは、置換基を有していてもよい炭化水素基、又は、 $C_3 \sim C_{10}$ 飽和環基若しくは不飽和環基であって、前記環は、酸素原子又は式-N(B) -で示される基(式中、Bは水素原子、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_1$ $_0$ 炭化水素基、又は置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシカルボニル基である。)で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく、

10 但し、Rが芳香族基又は複素芳香族基である場合を除く。

Aは、置換基を有していてもよい $C_4\sim C_{20}$ 芳香族基又は置換基を有していてもよい複素芳香族基である。]

鉄触媒およびジアミン化合物存在下、下記式(2)で示される化合物と、

$$R - X \tag{2}$$

15 [式中、Rは上記の意味を有する。Xは、ハロゲン原子又はスルホン酸エステルである。]

下記式(3a)で示される芳香族マグネシウム試薬と、

$$A - M g - Y^{1}$$
 (3 a)

[式中、Aは上記の意味を有する。 Y^1 は、臭素、ヨウ素、塩素、Yは炭素 アニオン配位子である。]

を反応させることを特徴とする、芳香族化合物の製造方法。

2. 鉄触媒が、鉄塩又は鉄錯体であることを特徴とする、請求項1に記載の芳香族化合物の製造方法。

25

20

3. ジアミン化合物が、2座配位子であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の芳香族化合物の製造方法。

- 4. Rが、置換基を有していてもよい第一級アルキル基、又は、置換基を 有していてもよい第二級アルキル基であることを特徴とする、請求項 $1\sim3$ のいずれかに記載の芳香族化合物の製造方法。
- 5 5. Aが、置換基を有していてもよい $C_4 \sim C_{20}$ アリール基であることを特徴とする、請求項 $1 \sim 4$ のいずれかに記載の芳香族化合物の製造方法。
 - 6. (補正後)下記式(1)で示される芳香族化合物の製造方法であって、 R-A (1)
- 「式中、Rは、置換基を有していてもよい炭化水素基、又は、 $C_3 \sim C_{10}$ 飽和環基若しくは不飽和環基であって、前記環は、酸素原子又は式-N(B)-で示される基(式中、Bは水素原子、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_1$ $_0$ 炭化水素基、又は置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシカルボニル基である。)で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく、15 但し、Rが芳香族基又は複素芳香族基である場合を除く。

Aは、置換基を有していてもよい $C_4\sim C_{20}$ 芳香族基又は置換基を有していてもよい複素芳香族基である。]

ジアミン化合物存在下、

下記式(3 a)で示される芳香族マグネシウム試薬と、

 $A - Mg - Y^{1}$ (3 a)

[式中、Aは上記の意味を有する。 Y^1 は、臭素、ヨウ素、塩素、Yは炭素 アニオン配位子である。]

下記式(4b)で示される亜鉛化合物とを反応させ、反応混合物を得る工程と、

 $Z^{3} - Z n - Z^{4}$ (4 b)

[式中、Z³およびZ⁴は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、 臭素、ヨウ素、塩素、フッ素、又はトリフルオロメタンスルホニル基である。] 鉄触媒存在下、前記反応混合物と、下記式(2)で示される化合物と、

$$R-X$$
 (2)

[式中、Rは上記の意味を有する。Xは、ハロゲン原子又はスルホン酸エステルである。]

を反応させる工程とを含むことを特徴とする、芳香族化合物の製造方法。

- 5 7. 鉄触媒が、鉄塩又は鉄錯体であることを特徴とする、請求項6に記載 の芳香族化合物の製造方法。
 - 8. ジアミン化合物が、2座配位子であることを特徴とする、請求項6又は7に記載の芳香族化合物の製造方法。
 - 9. Rが、置換基を有していてもよい第一級アルキル基、又は、置換基を有していてもよい第二級アルキル基であることを特徴とする、請求項6~8 のいずれかに記載の芳香族化合物の製造方法。
- 15 10. Aが、置換基を有していてもよい $C_4 \sim C_{20}$ アリール基であることを特徴とする、請求項 $6 \sim 9$ のいずれかに記載の芳香族化合物の製造方法。
 - 11. (補正後)下記式(1)で示される芳香族化合物の製造方法であって、
- 20 R-A (1)

10

25

[式中、Rは、置換基を有していてもよい炭化水素基、又は、 $C_3 \sim C_{10}$ 飽和環基若しくは不飽和環基であって、前記環は、酸素原子又は式-N(B) -で示される基(式中、Bは水素原子、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_1$ 。炭化水素基、又は置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシカルボニル基である。)で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく、

但し、Rが芳香族基又は複素芳香族基である場合を除く。

Aは、置換基を有していてもよい $C_4\sim C_{20}$ 芳香族基又は置換基を有していてもよい複素芳香族基である。]

ジアミン化合物存在下、

下記式(3 c)で示される芳香族リチウム試薬と、

$$A-Li$$
 (3c)

「式中、Aは上記の意味を有する。]

下記式(4b)で示される亜鉛化合物とを反応させ、

$$Z^3 - Z n - Z^4$$
 (4 b)

10

[式中、 Z^3 および Z^4 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、 臭素、ヨウ素、又は塩素である。]

次いで、マグネシウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ガリウム及びアルミニウムからなる群より選ばれる一種以上の金属を含むルイス酸金属化合物を反応させ、反応混合物を得る工程と、 鉄触媒存在下、前記反応混合物と、下記式(2)で示される化合物と、

$$R - X \tag{2}$$

[式中、Rは上記の意味を有する。Xは、ハロゲン原子又はスルホン酸エステルである。]

- 15 を反応させる工程とを含むことを特徴とする、芳香族化合物の製造方法。
 - 12. 鉄触媒が、鉄塩又は鉄錯体であることを特徴とする、請求項11に記載の芳香族化合物の製造方法。
- 20 13. ジアミン化合物が、2座配位子であることを特徴とする、請求項1 1又は12に記載の芳香族化合物の製造方法。
- 14. Rが、置換基を有していてもよい第一級アルキル基、又は、置換基を有していてもよい第二級アルキル基であることを特徴とする、請求項11 25 ~13のいずれかに記載の芳香族化合物の製造方法。
 - 15. Aが、置換基を有していてもよい $C_4 \sim C_{20}$ アリール基であることを特徴とする、請求項 $11 \sim 14$ のいずれかに記載の芳香族化合物の製造方法。

16. ルイス酸金属化合物が、下記式(4c)で示される金属化合物であることを特徴とする、請求項 $11\sim15$ のいずれかに記載の芳香族化合物の製造方法。

 $M(Z^1)_n$ (4c)

15

[式中、Mは、マグネシウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ガリウム、又はアルミニウムであり、 Z^1 は、それぞれ独立して、同一又は異なって、臭素、ヨウ素、塩素、又は炭素アニオン配位子であり、nは $2\sim4$ の整数である。]

10 17. (補正後)下記式(1)で示される芳香族化合物の製造方法であって、

R-A (1)

[式中、Rは、置換基を有していてもよい炭化水素基、又は、 $C_3 \sim C_{10}$ 飽和環基若しくは不飽和環基であって、前記環は、酸素原子又は式-N(B) -で示される基(式中、Bは水素原子、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_1$ 0炭化水素基、又は置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシカルボニル基である。)で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく、但し、Rが芳香族基又は複素芳香族基である場合を除く。

20 Aは、置換基を有していてもよい $C_4\sim C_{20}$ 芳香族基又は置換基を有していてもよい複素芳香族基である。]

ジアミン化合物存在下、下記式 (3b) で示される芳香族亜鉛試薬と、

 $A - Z n - Y^{2}$ (3 b)

[式中、Aは上記の意味を有する。Y²は、臭素、ヨウ素、又は塩素である。] 75 下記式(4a)で示されるマグネシウム化合物とを反応させ、反応混合物を 得る工程と、

 $Z^{1} - Mg - Z^{2}$ (4 a)

[式中、 Z^1 は、炭素アニオン配位子であり、 Z^2 は、臭素、ヨウ素、又は塩素である。]

鉄触媒存在下、前記反応混合物と、下記式(2)で示される化合物と、

R-X (2)

[式中、Rは上記の意味を有する。Xは、ハロゲン原子又はスルホン酸エステルである。]

- 5 を反応させる工程とを含むことを特徴とする、芳香族化合物の製造方法。
 - 18. 鉄触媒が、鉄塩又は鉄錯体であることを特徴とする、請求項17に記載の芳香族化合物の製造方法。
- 10 19. ジアミン化合物が、2座配位子であることを特徴とする、請求項1 7又は18に記載の芳香族化合物の製造方法。
 - 20. Rが、置換基を有していてもよい第一級アルキル基、又は、置換基を有していてもよい第二級アルキル基であることを特徴とする、請求項17 ~19のいずれかに記載の芳香族化合物の製造方法。
 - 21. Aが、置換基を有していてもよい $C_4 \sim C_{20}$ アリール基であることを特徴とする、請求項 $17 \sim 20$ のいずれかに記載の芳香族化合物の製造方法。

20

15